

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-035652

(43)Date of publication of application : 05.02.2004

(51)Int.Cl.

C10M169/04
C10M101/02
C10M137/10
C10M139/00
C10M159/22
// C10N 10:04
C10N 20:04
C10N 40:25

(21)Application number : 2002-192283

(71)Applicant : COSMO SEKIYU LUBRICANTS KK

(22)Date of filing : 01.07.2002

(72)Inventor : MIURA MASATOSHI
NAKAMURA HIDEKI
YAMADA KENJI

(54) ENGINE OIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an engine oil having a low ash content and excellent cleanability, oxidation stability, and wear resistance.

SOLUTION: The engine oil comprises a base oil and [1] 300-3,000 mass ppm basic calcium salicylate having a total base number of 30-95 mgKOH/g in terms of calcium concentration and has 0.4-1.3 mass% sulfated ash content or [2] 1,600-3,000 mass ppm basic calcium salicylate having a total base number of higher than 95 mgKOH/g to 300 mgKOH/g in terms of calcium concentration and has 0.8-1.3 mass% sulfated ash content.

(1) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-35652

(P2004-35652A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

| | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | D1 | テーマコード(参考) |
| C10M 169/04 | C10M 169/04 | 4H104 |
| C10M 101/02 | C10M 101/02 | |
| C10M 137/10 | C10M 137/10 | A |
| C10M 139/00 | C10M 139/00 | A |
| C10M 169/22 | C10M 159/22 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁) 最終頁に続く | | |
| (21) 出願番号 | 特願2002-192283(P2002-192283) | (71) 出願人 |
| (22) 出願日 | 平成14年7月1日(2002.7.1) | コスモ石油ルブリカンツ株式会社 東京都港区芝浦四丁目9番25号 |
| | | (74) 代理人 |
| | | 10009488 弁理士 平石 利子 |
| | | (72) 発明者 |
| | | 三浦 正年 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ 石油ルブリカンツ株式会社商品研究所内 |
| | | (72) 発明者 |
| | | 中村 英記 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ 石油ルブリカンツ株式会社商品研究所内 |
| | | (72) 発明者 |
| | | 山田 賢司 埼玉県幸手市権現堂1134-2 コスモ 石油ルブリカンツ株式会社商品研究所内 |
| | | Fターム(参考) 4H104 B07C B10C DA02A DB06C EA06C EA22C E02 FA02 PA41 PA42 |

(54) 【発明の名称】 エンジン油

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低灰分、優れた洗浄性、酸化安定性、耐摩耗性を有するエンジン油を提供する。

【解決手段】 基油に、〔1〕(A)全塩基価が30~95m⁹/gの塩基性カルシウムサリシレートとCa濃度換算で300~3000質量PPm含み、硫酸灰分量が0.4~1.8質量%であるが、〔2〕(B)全塩基価が95m⁹/gを超え300m⁹/g以下の塩基性カルシウムサリシレートとCa濃度換算で1800~3000質量PPm含み、硫酸灰分量が0.8~1.8質量%であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉱油系潤滑油、合成系潤滑油の何れが1種以上からなる基油に、(A)全塩基価が30～95m⁹KOH/gの塩基性カルシウムサリシレートとカルシウム濃度換算で300～3000質量PPm含み、硫黄成分量が0.4～1.3質量%であることを特徴とするエンジン油。

【請求項2】

さらに、(C)炭素数3のセカンダリータイプのアルキル基を分子中に少なくとも1つ有するジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で800～1200質量PPm、(D)平均分子量800～2600のポリアテニル基を有するビスタイプのホウ素含有コハク酸イミドを窒素濃度換算で200～2500質量PPmの何れが1種以上を含んでなる請求項1記載のエンジン油。

【請求項3】

鉱油系潤滑油、合成系潤滑油の何れが1種以上からなる基油に、(B)全塩基価が95m⁹KOH/gを超え800m⁹KOH/g以下の塩基性カルシウムサリシレートをカルシウム濃度換算で1800～3000質量PPm含み、硫黄成分量が0.8～1.3質量%以下であることを特徴とするエンジン油。

【請求項4】

さらに、(A)全塩基価が30～95m⁹KOH/gの塩基性カルシウムサリシレートをカルシウム濃度換算比で20～80質量%、(C)炭素数3のセカンダリータイプのアルキル基を分子中に少なくとも1つ有するジアルキルジチオリン酸亜鉛をリン濃度換算で800～1200質量PPm、(D)平均分子量800～2600のポリアテニル基を有するビスタイプのホウ素含有コハク酸イミドを窒素濃度換算で200～2500質量PPmの何れが1種以上を含んでなる請求項3に記載のエンジン油。

【請求項5】

ディーゼルパティキュレートフィルターを装備したディーゼルエンジンに使用することを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のエンジン油。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低硫黄成分量であるのみならず、優れた清浄性、酸化安定性、耐摩耗性を有するエンジン油に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ディーゼル車両は、一段と厳しくなるディーゼル排気ガス規制に対応する為、燃焼性の改善はもとより、排気ガス後処理装置の開発が進められている。中でも、ディーゼル排気ガス中のパティキュレート（以下、PMと略す）の浄化に有効とされているディーゼルパティキュレートフィルター（以下、DPFと略す）は、実用化の最晩にまで開発が進んでいない。

【0003】

このような新規技術の導入は、ディーゼルエンジン油の要求性能に大きな影響を与えている。

例えば、ディーゼルエンジン油に由来する灰分がDPFに蓄積し、PMの浄化率低下やDPFの寿命低下を引き起こすことが知られており、ディーゼルエンジン油の硫黄成分の低減すなわち低灰分化が必要とされている。

この低灰分化には、エンジン清浄性に寄与する金属型清浄剤や、耐摩耗性に寄与するジアルキルジチオリン酸亜鉛（以下DTP）などの、金属分を含む添加剤配合量の低減が必須である。

しかし、従来油から単に金属分を低減すると、エンジン清浄性、耐摩耗性、酸化安定性といったエンジン油としての重要性能が低下する。

10

20

30

40

50

【0004】

低灰化に伴う性能低下を防ぐエンジン油として、特開平8-258782号公報において、本ウ素含有無灰型分散剤の本ウ素含有量と、金属型清浄剤の金属量を特定の比率にしたものが提案されており、この公報には、耐コーキング性と酸化安定性に優れた低灰分エンジン油となつたとある。

また、特開平9-111275号公報に、ZnDTPを特定量、特定の全塩基値をもつ金属型清浄剤を特定量、特定分子量の本ウ素含有無灰型分散剤を特定量で配合したものが提案されており、この公報では、JASO清浄性試験(JASO M 888-90)で優れた清浄性を発現する低リン低灰分のディーゼルエンジン油となつたとある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のようなエンジン油の実績の下で、大型トラックなどのヘビーデューティ向けエンジン油と、小型トラックなどのライトデューティ向けエンジン油とに分け、それぞれのエンジン油において、使用する成分種を厳選し、かつ配合する成分種を極力減らし、さらなる低灰分化を図ると共に、清浄性、酸化安定性、耐摩耗性にも優れたエンジン油を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明のエンジン油は、上記目的を達成するために、鉱油系潤滑油の少なくとも1種を単独で、または合成系潤滑油の少なくとも1種を単独で、あるいは鉱油系潤滑油の少なくとも1種と合成系潤滑油の少なくとも1種を併用してなる基油に、

〔1〕(A)全塩基値が80~95m²KOH/gの塩基性カルシウムサリシレートとカルシウム濃度換算で300~3000質量PPm含み、硫酸灰分量が0.4~1.8質量%であることを特徴とするが、

〔2〕(B)全塩基値が95m²KOH/gを超え300m²KOH/g以下の塩基性カルシウムサリシレートとカルシウム濃度換算で1600~3000質量PPm含み、硫酸灰分量が0.8~1.8質量%であることを特徴とする。

また、本発明では、〔3〕上記〔2〕のエンジン油に、上記成分(A)を併用してもよく、この場合の成分(A)の配合割合は、成分(B)と成分(A)の総量中、カルシウム濃度換算比で20~80質量%を占めるように含み、この場合の硫酸灰分量は〔2〕と同様の0.8~1.8質量%であることを特徴とする。

ここで、成分(A)、(B)における塩基値は、過塩素酸法(JIS-K-2501-7)によって測定される塩基値を意味し、また硫酸灰分量は、JIS-K-2272(1998)の試験方法によって測定される灰分量を意味する。

【0007】

上記〔1〕のエンジン油は、成分(A)の配合割合が、カルシウム濃度換算で300~3000質量PPm、好ましくは350~1800質量PPm、さらに好ましくは400~1600質量PPmである。

上記〔2〕のエンジン油は、成分(B)の配合割合が、カルシウム濃度換算で1600~3000質量PPm、好ましくは1650~2500質量PPm、さらに好ましくは1700~2400質量PPmである。

〔1〕、〔2〕のエンジン油共、上記成分の配合割合が少な過ぎると清浄性や塩基価保持性が悪くなり、逆に多過ぎると硫酸灰分が却って増加する。

また、上記〔3〕のエンジン油は、成分(A)の配合割合が、成分(B)と成分(A)の総量中、カルシウム濃度換算比で20~80質量%、好ましくは30~70質量%を占めるようにする。20質量%未満では成分(A)を併用する技術的意義が発現せず、80質量%を超えると相対的に成分(B)量が少なくなりすぎて、後述するヘビーデューティ用のエンジン油としての性能に欠ける。

【0008】

また、上記〔1〕のエンジン油における硫酸灰分量は、0.4~1.8質量%、好ましく

10

20

30

40

50

は0.4~1.2質量%、より好ましくは0.45~1.2質量%である。

〔2〕、〔8〕のエンジン油における硫酸灰分量は、0.8~1.8質量%、好ましくは0.85~1.25質量%、さらに好ましくは0.9~1.2質量%である。

硫酸灰分量が少ない場合、清浄性や塩基価保持性が低下し好ましくない。逆に多すぎると本発明が企図する低灰分化が達成できない。

〔0009〕

上記〔1〕のエンジン油のうち、成分(A)をカルシウム濃度換算で800~2000質量PPm、好ましくは850~1800質量PPm、より好ましくは400~1600質量PPm含み、硫酸灰分が0.4~0.8質量%、好ましくは0.4~0.7質量%、より好ましくは0.45~0.8質量%の場合、ライトデューティ向けとして好適であり、成分(A)をカルシウム濃度換算で1600~3000質量PPm、好ましくは1650~2500質量PPm、より好ましくは1700~2400質量PPm含み、硫酸灰分が0.8質量%を超え1.8質量%以下、好ましくは0.85~1.25質量%、より好ましくは0.9~1.2質量%の場合、ヘビーデューティ向けとして好適であり、上記〔2〕と〔8〕のエンジン油はヘビーデューティ向けとして好適である。

すなわち、大型トラックなどのヘビーデューティ向けエンジン油は、小型トラックなどのライトデューティ向けエンジン油よりも、燃焼条件下に置かれるため、オイル寿命や耐燃性等の実用性能を向上させる必要がある。そのため、ヘビーデューティ用では、ライトデューティ用よりも、カルシウムサリシレート等の清浄剤など灰分を多く含む添加剤の使用量が多くなり、結果として硫酸灰分量も多くなる。

また、ヘビーデューティ用の〔2〕と〔8〕のエンジン油のうち、成分(B)と成分(A)を併用する〔8〕のエンジン油が、清浄性などのエンジン性能の点から、成分(B)単独使用の〔2〕のエンジン油よりも好ましい。

〔0010〕

さらに、本発明のエンジン油では、〔4〕上記〔1〕~〔3〕の何れかのエンジン油に、(C)炭素数3のセカンダリータイプのアルキル基を分子中に少なくとも1つ有するジアルキルジガリオン酸塩の少なくとも1種をリン濃度換算で800~1200質量PPmを単独で、または(D)平均分子量800~2600のポリアチレン基を有するビスタイプの水素含有ホウ酸イミドの少なくとも1種を炭素濃度換算で200~2500質量PPmを単独で、あるいは(C)成分と(D)成分とを上記割合で含むことを特徴とする。

そして、上記〔1〕~〔4〕の本発明のエンジン油は、ディーゼルバティキュレートフィルターを装備したディーゼルエンジンに使用することを特徴とする。

〔0011〕

成分(A)の塩基性カルシウムサリシレートの塩基価は、30~95m%KOH/％、好ましくは40~80m%KOH/％、より好ましくは50~70m%KOH/％である。成分(A)は、塩基価が80m%KOH/％未満のものでは、〔1〕のエンジン油において十分な高温清浄性や酸化安定性を得るためには、成分(A)の添加量を多くする必要がある。コスト高となり、95m%KOH/％を超えるものでは、高温清浄性や酸化安定性が却って低下する。

〔0012〕

成分(B)の塩基性カルシウムサリシレートの塩基価は、95m%KOH/％を超え300m%KOH/％以下、好ましくは100~280m%KOH/％、より好ましくは150~200m%KOH/％である。

成分(B)は、塩基価が95m%KOH/％以下のものでは、〔2〕のエンジン油において十分な高温清浄性や酸化安定性を得るためには、成分(B)の添加量を多くする必要がある。コスト高となり、300m%KOH/％を超えるものでは、高温清浄性や酸化安定性が却って低下する。

〔0013〕

成分(A)、(B)の塩基性カルシウムサリシレートは、炭素数10~24のα-オレフ

10

20

30

40

50

インでフェノールをアルキル化し、次いでコルベ－シュミット反応でカルボキシル基を導入した後、複分解などによりカルシウム塩としたものが使用される（イギリス特許第734、598号公報、イギリス特許第734、622号公報など参照）。

さらに、成分（A）、（B）のカルシウムサリシレートは、それぞれ1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0014】

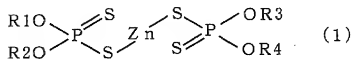
本発明では、上記のように低塩基価の塩基性カルシウムサリシレートを用いることが特徴であり、同等の塩基価であっても塩基性カルシウムサリシレートの代わりに塩基性スルホネートや塩基性フェネートをを用いた場合には、本発明のような清浄性・酸化安定性に優れたエンジン油を得ることができない。

【0015】

〔1〕～〔3〕のエンジンに配合してもよい成分（C）である炭素数3のセカンダリータイフのアルキル基を分子中に少なくとも1つ有するジアルキルジテオリン酸亜鉛は、次の一般式（1）で表される。

【0016】

〔化1〕



【0017】

式（1）中、R1～R4のアルキル基のうち少なくとも1つは、セカンダリータイフの炭素数3のアルキル基を示す。R1～R4は同一でも異なってもよい。

異なる場合の残りのアルキル基は炭素数4～12のプライマリータイフであり、好ましくはプライマリータイフの炭素数4～8のアルキル基、さらに好ましくはプライマリータイフの炭素数4～6のアルキル基である。

【0018】

上記成分（C）の配合量は、リン濃度換算で300～1200質量PPm、好ましくは400～1100質量PPm、さらに好ましくは450～1000質量PPmである。

添加量が少ないと優れた耐摩耗性効果が得られず、多すぎると添加量に見合った耐摩耗性効果が得られないばかりか、硫酸灰分が増加する。

なお、上記成分（C）に替えて他のジアルキルジテオリン酸亜鉛を用いても、本発明のような高温清浄性、酸化安定性、特に耐摩耗性に優れたエンジン油を得ることができない（参考例参照）。

【0019】

上記の成分（C）と共に、あるいは成分（C）に代えて配合してもよい成分（D）は、下記一般式（2）で表されるビスタイフのコハク酸イミドをホウ素化合物で処理したものを表す。

このホウ素化合物として用いられる化合物は、ホウ酸、ホウ酸無水物、ハロゲン化ホウ素、ホウ酸エステル、ホウ酸アミド、酸化ホウ素などが挙げられる。

一般式（2）において、R1、R2は平均分子量800～2600、好ましくは900～

10

20

30

40

50

2550、さらに好ましくは1200~2500のポリブテニル基、R8は炭素数2~5のアルキレン基、Xは1~10の整数である。

一般式(2)における R_1 と R_2 は同一であってもよく異なってもよい。

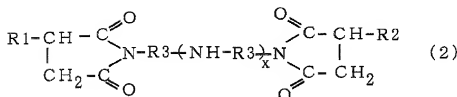
また、上記成分(D)の配合割合の合計は、室素濃度換算で200~2500質量PPm、好ましくは250~2300質量PPm、さらに好ましくは300~2100質量PPmである。

配合割合が少くなるほど清浄性や耐熱性が悪くなり、逆に多過ぎると硫酸灰分が増加する。

なお、上記成分(D)に替えて他のコハク酸イミドを用いても、本発明のような高温清淨性、耐熱性、耐腐蝕性に優れたエンジン油を得ることができない(参考例参照)。

【0020】

【化 2】



[0 0 2 1]

本発明では、上記の各成分を鉱油系潤滑油または合成系潤滑油あるいは両者の混合物からなる基油に配合する。

これらの基油の40℃での動粘度(JIS-K-2283-5)は、特に限定しないが、通常は、10~250mm²/Sであればよく、好ましくは15~150mm²/Sであり、特に好ましくは20~100mm²/Sである。

また、これらの基油の粘度指数（JIS-K-2288-6）は、50～200であればよく、好ましくは80～160である。

[0022]

鉱油系潤滑油は、例えば、鉱油系潤滑油留分を溶剤精製、水素化精製などの精製手法を適宜組み合わせることで精製したものを用いられる。

合成系潤滑油は、例えば、炭素数8~12の α -オレフィンの重合体である α -オレフィンオリゴマー、ジオクチルセバケートを始めとするセバケート、アゼレート、アジベートなどの炭素数4~12のジアルキルジエステル類、1トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールと炭素数8~12の一塩基酸から得られるエステルを始めとするポリオールエステル類、炭素数9~40のアルキル基を有するアルキルベンゼン類などが用いられる。

上記鉱油系潤滑油、合成系潤滑油は、それぞれ1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用することとする。

【0023】

本発明のエンジン油では、本発明の目的が損なわれない範囲で、上記成分の他に、必要に応じて各種公知の添加剤、例えば、アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリシレート、アルカリ土類金属ホスホネートなどの金属系清淨剤；アルケニルではく酸イミド、ベンジルアミン、アルキルポリアミンなどの金属無機成分；酸化、リン系、硫黄系、アミン系、エステル系などの各種摩耗防止剤；モリブデンジ

チオホスフェート、モリアテンジチオカルバメート、長鎖脂肪族アミン、長鎖脂肪族酸、長鎖脂肪族酸エステル、長鎖脂肪族アルコールなどの摩擦調整剤；ポリメタクリレート系、エチレンアロキレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体の水素化物あるいはポリイソブチレン等の各種粘度指数向上剤；2, 6-ジ-セトリセブチル-P-クレソールなどのアルキルフェノール類、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジ-セトリセブチルフェノール)などのビスフェノール類、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-セトリセブチルフェノール)アロビオネートなどのフェノール系化合物、ナフチルアミン類やジアルキルジフェニルアミン類などの芳香族アミン化合物などの各種酸化防止剤；酸化オレフィン、酸化油脂、メチルトリクロロステアレート、塩素化ナフタレン、ヨウ素化ベンジル、フルオロアルキルポリシロキサン、ナフテン酸類などの極圧剤；ステアリン酸を始めとするカルボン酸、ジカルボン酸、金属石鹸、カルボン酸アミン塩、窒素スルホン酸の金属塩、多価アルコールのカルボン酸部分エステル、リン酸エステルなどの各種錆止め剤；ベンゾトリアゾール、ベンザイミダゾールなどの各種腐食防止剤；シリコン油などの各種消泡剤などを1種類独り、または2種以上組み合わせて適宜配合することができ、

【0024】

本発明のエンジン油の調製方法は、基油、上記の成分(A)～(D)、必要に応じて添加する上記の各種添加剤を適宜混合すればよく、その混合順序は特に限定されるものではなく、基油に成分(A)～(D)を順次混合してもよく、成分(A)～(D)を予め混合したものを基油に混合してもよい。

また、上記の各種添加剤も、基油に添加してもよいし、成分(A)～(D)に添加してもよい。

【0025】

【実施例】

下記の基油、成分(A)～(D)、各種添加剤を表1～表9に示す割合で配合しエンジン油を調製した。なお、下記各成分名の末尾のカッコ内は、表1～9で用いた各成分の略称を示している。

これらのエンジン油の粘度グレードは全てAPI 10W-30グレードである。

なお、表1～9中の基油の割合「バランス」とは、当該エンジン油に配合されている全成分の合計量が100質量%になるように基油の量を設定したことを意味する。

【0028】

1. 基油

40℃の動粘度が25～35mm²/S、100℃の動粘度が5.0～7.0mm²/S、粘度指数が100～150の鉱油系潤滑油基油を使用した。

2. カルシウムサリシレート1 (CaSa1)

塩基価60m²/g KOH/gのカルシウムサリシレートを使用した。カルシウム含有量は2.2質量%であった。

3. カルシウムサリシレート2 (CaSa2)

塩基価170m²/g KOH/gのカルシウムサリシレートを使用した。カルシウム含有量は5.8質量%であった。

4. カルシウムサリシレート3 (CaSa3)

比較のために、塩基価310m²/g KOH/gのカルシウムサリシレートを使用した。カルシウム含有量は11.4質量%であった。

5. カルシウムスルホネート1 (CaSu1)

比較のために、塩基価30m²/g KOH/gのカルシウムスルホネートを使用した。カルシウム含有量は2.9質量%であった。

6. カルシウムスルホネート2 (CaSu2)

比較のために、塩基価800m²/g KOH/gのカルシウムスルホネートを使用した。カルシウム含有量は11.1質量%であった。

7. カルシウムフェネート1 (CaPh1)

10

20

30

40

50

比較のために、塩基価 260 m^g KOH/g のカルシウムフェネートを使用した。カルシウム含有量は 8.7 質量%であった。

8. ジアルキルジチオリン酸亜鉛 1 (ΣnTP1)

分子中炭素数が 3 のセカンダリータイプのアルキル基と、分子中炭素数 4 と 5 のプライマリータイプのアルキル基とを有するジアルキルジチオリン酸亜鉛を使用した。

9. ジアルキルジチオリン酸亜鉛 2 (ΣnTP2)

比較のために、分子中炭素数が 3 と 6 のセカンダリータイプのアルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛を使用した。

10. ジアルキルジチオリン酸亜鉛 3 (ΣnTP3)

比較のために、分子中炭素数が 8 のプライマリータイプのアルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛を使用した。

11. ホウ素含有コハク酸イミド (α) (BSIα)

平均分子量 2400 のポリブチル基を有するビスタイプのポリアルケニルコハク酸イミドをホウ素化合物で処理したものをを使用した。窒素含有量は 1.4 質量%であった。

12. ホウ素含有コハク酸イミド (β) (BSIβ)

平均分子量 1300 のポリブチル基を有するビスタイプのポリアルケニルコハク酸イミドをホウ素化合物で処理したものをを使用した。窒素含有量は 1.8 質量%であった。

13. コハク酸イミド (SI)

比較のために、平均分子量 1300 のポリブチル基を有するビスタイプのポリアルケニルコハク酸イミドを使用した。窒素含有量は 1.8 質量%であった。

14. 他の各種添加剤 (添加剤)

公知の酸化防止剤、粘度指数向上剤、分散剤、極圧剤などを適宜配合したもので使用した。表 1~9 には、その合計配合量を示した。

【0027】

硫黄炭分量

実施例、比較例のディーゼルエンジン油を測定した値である。

【0028】

評価試験

(1) ホットチューブ試験 (HT試験)

JPI-68-56-99 に規定されるホットチューブ試験方法に準拠して評価を行った。なお、試験温度は 290℃とし、ガラス管内に附着したラッカーを色見本と比較して、無色透明の場合を 10 点、黒色を 0 点として評価点をつけた。評価点が高いほど高温清浄性に優れることを示す。

(2) 酸化安定性試験

JIS-K-2514 に規定される内燃機関用潤滑油酸化安定度試験方法に準拠して評価した。試験条件は 185.5℃、96 時間とした。この条件での試験後油の残存塩基価を塩酸法 (JIS-K-2501-8) で測定した。試験後油の残存塩基価が大きいほど、酸化安定性に優れることを示す。

(3) 耐摩耗性試験

ASTM-D417-82 に規定されるシェール高速四球摩耗試験方法に準拠して評価した。試験条件は、室温、1800rpm、1min とし、初期焼き付き荷重によって評価した。初期焼き付き荷重が高いほど、耐摩耗性に優れることを示す。

(4) 実機による清浄性試験

JASO-M336-98 に規定される JASO 清浄性エンジン試験方法に準拠して評価した。使用燃料は JIS 2 号軽油 (硫黄分 480 質量 ppm) であった。なお、本試験はディーゼルエンジン油の JASO 規格である DH-1 の規格試験であり、清浄性を表す TGF (%) が 80 (%) 以下が規格値である。値が小さいほど清浄性能に優れることを示す。

(5) 実機による耐摩耗性試験

JASO-M354-99 に規定される JASO 動弁摩耗エンジン試験方法に準拠して評

10

20

30

40

50

備した。使用燃料は J I B 2 号軽油（硫黄分 460 質量 P P m）であった。なお、本試験もディーゼルエンジン油の J A S O 規格である D H - 1 の規格試験であり、耐摩耗性を表すカム軸の軸径変化（ μm ）が 95（ μm ）以下が規格値である。値が小さいほど耐摩耗性能に優れることを示す。

【0029】

実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 13

表 1 ～ 3 に、実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 13 のホットチューブ試験結果と酸化安定性試験結果を示す。

なお、表 1 は硫酸灰分量 0.48 質量％に調整した実施例と比較例を示し、表 2、表 3 はそれぞれ硫酸灰分量 0.78 質量％、1.00 質量％に調整した実施例と比較例を示した

10

表 1 ～ 3 がり明らかなように、実施例 1 ～ 5 のエンジン油は、同一硫酸灰分量における比較例のエンジン油に比べ良好であることが分かる。言い換えれば、本発明のエンジン油は、高温潤滑性と酸化安定性ともに優れており、これらの効果は、特定の全塩基値をもつカルシウムサリシレートと特定の割合で配合することにより、初めて実現できるものである。

【0030】

【表 1】

（Ca 換算質量 P P m）

| | 実施例 | 比較例 | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 700 | — | — | — | — | — |
| CaSa2 成分B | — | 700 | — | — | — | — |
| CaSa3 | — | — | 700 | — | — | — |
| CaSu1 | — | — | — | 700 | — | — |
| CaSu2 | — | — | — | — | 700 | — |
| CaPh1 | — | — | — | — | — | 700 |
| 添加剤 質量% | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| 硫酸灰分 質量% | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
| HIT試験 | 7.0 | 5.0 | 4.0 | 0.0 | 1.5 | 4.0 |
| 酸化安定性試験 mgKOH/g | 1.12 | 0.57 | 0.55 | 0.00 | 0.00 | 0.20 |

[0 0 8 1]

[表 2]

(Ca換算質量 P P m)

| | 実施例 | 比較例 | | | | |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 2 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 1600 | — | — | — | — | — |
| CaSa2 成分B | — | 1600 | — | — | — | — |
| CaSa3 | — | — | 1600 | — | — | — |
| CaSu1 | — | — | — | 1600 | — | — |
| CaSu2 | — | — | — | — | 1600 | — |
| CaPh1 | — | — | — | — | — | 1600 |
| 添加剤 質量% | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 | 13.0 |
| 硫酸灰分 質量% | 0.78 | 0.78 | 0.78 | 0.78 | 0.78 | 0.78 |
| HT試験 | 9.0 | 6.5 | 6.0 | 2.5 | 3.5 | 4.5 |
| 酸化安定性試験 mgKOH/g | 2.45 | 1.05 | 1.02 | 0.00 | 0.60 | 1.18 |

[0 0 3 2]

[表 8]

(Ca換算質量 P P m)

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|--------------------|-------|------|------|-------|------|------|
| | 3 | 4 | 5 | 11 | 12 | 13 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 1000 | 2000 | — | — | — | — |
| CaSa2 成分B | 1000 | — | 2000 | — | — | — |
| CaSa3 | — | — | — | — | — | — |
| CaSu1 | — | — | — | 2000 | — | — |
| CaSu2 | — | — | — | — | 2000 | — |
| CaPh1 | — | — | — | — | — | 2000 |
| 添加剤 質量% | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| 硫酸灰分 質量% | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| HIT試験 | 9.0 | 9.5 | 8.0 | 2.0 | 2.0 | 5.0 |
| 酸化安定性試験 mgKOH/g | 2.55 | 2.89 | 2.21 | 0.00 | 0.10 | 1.73 |

【0033】

実施例6～12、比較例14～15、参考例1～8

表4～6に、実施例6～12、比較例14～18、参考例1～6のホットチューブ試験結果、酸化安定性試験結果、耐摩耗性試験結果を示す。

なお、表4は硫酸灰分量0.48質量%に調整した実施例と比較例と参考例を示し、表5、表6はそれぞれ、硫酸灰分量0.78質量%、1.00質量%に調整した実施例と比較例と参考例を示した。

表4～6から明らかなように、本発明のエンジン油は、同一硫酸灰分量における成分(C)含まない比較例や成分(C)以外のジアルキルジチオリオン酸亜鉛を含む参考例と比べ良好であり、特に耐摩耗性試験結果において優れていることが分かる。言い換えれば、本発明のエンジン油は、高温清浄性、酸化安定性、特に耐摩耗性に優れており、これらの効果、特定の全塩基価をもつカルシウムナリソレートと特定の割合と、特定のアルキル基をもつジアルキルジチオリオン酸亜鉛を特定量配合することにより、初めの実現できるものである。

【0034】

【表4】

(Ca, P換算質量PPm)

| | 実施例 | | 比較例 | | 参考例 | |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 6 | 7 | 14 | 15 | 1 | 2 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 650 | 700 | — | — | 650 | 650 |
| CaSa2 成分B | — | — | 650 | — | — | — |
| CaSa3 | — | — | — | 650 | — | — |
| ZnTP1 成分C | 950 | 780 | — | — | — | — |
| ZnTP2 | — | — | 950 | — | 950 | — |
| ZnTP3 | — | — | — | 950 | — | 950 |
| 添加剤 質量% | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 |
| 硫酸灰分 質量% | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
| HIT試験 | 7.5 | 7.5 | 5.0 | 4.0 | 6.0 | 7.0 |
| 酸化安定性試験 mgKOH/g | 0.81 | 0.86 | 0.52 | 0.45 | 0.61 | 0.70 |
| 耐摩耗性試験 kgf | 112 | 112 | 63 | 63 | 79 | 79 |

[0035]

[表5]

(Ca, P換算質量PPm)

| | 実 施 例 | | 参 考 例 | |
|--------------------|-------|------|-------|------|
| | 8 | 9 | 3 | 4 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 |
| CuSs1 成分A | 1400 | 1450 | 1400 | 1400 |
| CaSs2 成分B | — | — | — | — |
| CaSs3 | — | — | — | — |
| ZnTP1 成分C | 950 | 780 | — | — |
| ZnTP2 | — | — | 950 | — |
| ZnTP3 | — | — | — | 950 |
| 添加剤 質量% | 11.7 | 11.7 | 11.7 | 11.7 |
| 硫酸灰分 質量% | 0.78 | 0.78 | 0.78 | 0.78 |
| H/T試験 | 8.5 | 8.5 | 7.5 | 8.0 |
| 酸化安定性試験 mgKOH/g | 2.21 | 2.39 | 1.89 | 2.02 |
| 耐摩耗性試験 kgf | 112 | 112 | 89 | 79 |

[0 0 3 8]

[表 6]

(Ca, P 換算質量 P P m)

10

20

30

40

| | 実施例 | | | 参考例 | |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 11 | 12 | 5 | 6 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 900 | 1950 | — | 940 | 1950 |
| CaSa2 成分B | 1000 | — | 1800 | 1000 | — |
| CaSa3 | — | — | — | — | — |
| ZnTP1 成分C | 950 | 780 | 950 | — | — |
| ZnTP2 | — | — | 950 | — | 950 |
| ZnTP3 | — | — | — | 950 | — |
| 添加剤 質量% | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 硫酸灰分 質量% | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| HIT試験 | 9.0 | 9.5 | 8.5 | 8.5 | 5.5 |
| 酸化安定性試験 mgCOH/g | 2.62 | 2.85 | 2.33 | 2.29 | 1.53 |
| 耐摩耗性試験 kgf | 112 | 112 | 112 | 89 | 89 |

[0037]

実施例13～20、比較例16～22、参考例7～8

表7～9に、実施例13～20、比較例19～25、参考例7～8の実験による清浄性試験結果、耐摩耗性試験結果を示す。

なお、表7は硫酸灰分量0.45～0.48質量%に調整した実施例と比較例と参考例を示し、表8、表9はそれぞれ硫酸灰分量0.75～0.78質量%、1.00質量%に調整した実施例と比較例と参考例を示した。

表8、9から明らかなように、本発明のエンジン油は、同一硫酸灰分量における成分(A)、成分(B)、成分(C)、成分(D)のいずれが1種以上を含まない比較例、成分(C)以外のジアルキルジチオリン酸亜鉛や成分(D)以外の他のコハク酸イミドを含む参考例と比べて、実機エンジン試験において、優れた清浄性と耐摩耗性を兼ね備えており、ディーゼルエンジン油のJASO規格であるDH-1の規格基準を合格していることが分

かる。言い換えれば、本発明のエンジン油は、清浄性、耐摩耗性に優れており、これらの効果は、特定の全燐基準をもつカルシウムサリシレート、特定のアルキル基をもつジアルキルジテオリン酸亜鉛、特定のボウ素含有コハク酸イミド系分散剤を特定量配合することにより、初めて実現できるものである。

[0038]

【表7】

(Ca, P, N換算質量PPm)

| | 実 施 例 | | | 比較例 | 参考例 |
|---------------------|-------|------|------|------|------|
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 7 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 650 | 650 | 600 | — | 650 |
| CaSa2 成分B | — | — | — | 650 | — |
| CaSa3 | — | — | — | — | — |
| ZnTP1 成分C | 950 | 780 | 780 | — | 950 |
| ZnTP2 | — | — | — | — | — |
| ZnTP3 | — | — | — | 950 | — |
| BS1a 成分D | 700 | — | 900 | — | — |
| BS1b 成分D | — | 700 | 400 | — | — |
| SI | 700 | 700 | — | 1400 | 1400 |
| 添加剤 質量% | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| 硫酸灰分 質量% | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.45 | 0.45 |
| 実機清浄試験 IGF% | 40.3 | 49.5 | 54.2 | — | 62.3 |
| 実機耐摩耗性試験 μm | 20.2 | 32.5 | 21.4 | 98.5 | — |

[0039]

【表8】

(Ca, P, N換算質量PPm)

10

20

30

40

50

| | 実 施 例 | | 比 較 例 | | | |
|----------------|-------|------|-------|------|------|-------|
| | 16 | 17 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 1400 | 1350 | — | — | — | — |
| CaSa2 成分B | — | — | 1400 | 1400 | 1400 | — |
| CaSa3 | — | — | — | — | — | 1400 |
| ZnTP1 成分C | 950 | 950 | — | — | 950 | — |
| ZnTP2 | — | — | 950 | — | — | — |
| ZnTP3 | — | — | — | 950 | — | 950 |
| BSIa 成分D | 700 | — | 700 | 700 | — | — |
| BSIb 成分D | — | 700 | — | — | — | — |
| SI | 600 | 600 | 600 | 600 | 1300 | 1300 |
| 添加工 質量% | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 | 4.6 |
| 硫酸灰分 質量% | 0.78 | 0.78 | 0.78 | 0.78 | 0.75 | 0.75 |
| 実機清浄試験 TGP% | 23.5 | 33.5 | 64.2 | — | 74.5 | 82.3 |
| 実機耐摩耗性試験 μm | 10.3 | 17.5 | 48.5 | 98.9 | — | 112.5 |

[0040]

【表9】

(C, P, N換算質量PPm)

| | 実 施 例 | | | 比較例 | | 参考例 |
|----------------|-------|------|------|------|------|------|
| | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 8 |
| 基油 | バランス | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 | 同左 |
| CaSa1 成分A | 900 | 1900 | — | — | — | 900 |
| CaSa2 成分B | 1000 | — | 1900 | — | — | 1000 |
| CaSa3 | — | — | — | 1900 | 2000 | — |
| ZnTP1 成分C | 950 | 950 | 950 | 950 | — | — |
| ZnTP2 | — | — | — | — | 950 | — |
| ZnTP3 | — | — | — | — | — | 950 |
| BSIa 成分D | 700 | — | 1100 | 700 | — | 700 |
| BSIb 成分D | — | 700 | — | — | — | — |
| SI | 400 | 400 | — | 400 | 1100 | 400 |
| 添加剤 質量% | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | 4.1 |
| 硫酸灰分 質量% | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 実機清浄試験 TGF% | 23.6 | 33.3 | 25.4 | 70.3 | 74.5 | — |
| 実機耐摩耗性試験 μm | 16.5 | 20.3 | 18.4 | — | 98.5 | 65.8 |

【0041】

【発明の効果】

本発明によれば、低灰分であって、優れた清浄性、酸化安定性、耐摩耗性を有するエンジン油を提供することができる。

このように、実用上極めて有効な本発明のエンジン油は、特にディーゼルパティキュレートフィルターを装備したディーゼルエンジンに好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

// C10N 10:04

C10N 20:04

C10N 40:25

F I

C10N 10:04

C10N 20:04

C10N 40:25

テーマコード (参考)